

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

BS4B 703-205-8000  
0425-1119P  
Yui et al.  
March 2, 2004  
1082

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月    3 日  
Date of Application:

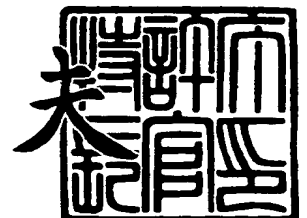
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 5 5 7 1 6  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 0 5 5 7 1 6 ]

出      願                      人                      花 王 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    9 月 1 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 4 3 6 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 103K0008

【提出日】 平成15年 3月 3日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 A61K 7/00

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

    【氏名】 湯井 幸治

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

    【氏名】 瀧口 整

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

    【氏名】 佐瀬 正和

【特許出願人】

    【識別番号】 000000918

    【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100087642

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 古谷 聡

    【電話番号】 03(3663)7808

【選任した代理人】

    【識別番号】 100076680

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 溝部 孝彦

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100098408

【弁理士】

【氏名又は名称】 義経 和昌

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 200747

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 乳化組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非イオン性界面活性剤を含有する光学的等方性の界面活性剤相（以下、界面活性剤相という）と、該界面活性剤相と非相溶性となる量の電解質塩を含有する水溶液相（以下、水溶液相という）とが、前記水溶液相に親和性を有するセグメント（イ）と前記界面活性剤相に親和性を有するセグメント（ロ）を有するポリマー（以下、乳化剤ポリマーという）により、安定化された乳化組成物。

【請求項 2】 界面活性剤相が小滴として水溶液相中に存在している請求項 1 記載の乳化組成物。

【請求項 3】 乳化組成物中、電解質塩の含有量が、4～50 質量%である、請求項 1 又は 2 記載の乳化組成物。

【請求項 4】 乳化組成物中、非イオン性界面活性剤の含有量が、10 質量%以上である請求項 1～3 いずれかの項記載の乳化組成物。

【請求項 5】 さらに、水酸基含有水溶性有機溶剤を含有する請求項 1～4 いずれかの項記載の乳化組成物。

【請求項 6】 乳化剤ポリマーが、ブロック型又はグラフト型ポリマーである、請求項 1～5 いずれかの項記載の乳化組成物。

【請求項 7】 乳化剤ポリマーのセグメント（イ）が、カルボキシ基又はその塩を構成単位中に有するポリマー鎖であり、セグメント（ロ）が、非イオン性のポリマー鎖である、請求項 1～6 いずれかの項記載の乳化組成物。

【請求項 8】 乳化剤ポリマーが、ポリアルキレングリコールとカルボキシ基又はその塩を有するビニルモノマーとのエステルと、カルボキシ基又はその塩を有するビニルモノマーとの共重合体である請求項 6 記載の乳化組成物。

【請求項 9】 乳化剤ポリマーのセグメント（イ）が、カルボキシ基又はその塩を構成単位中に有するポリマー鎖であり、セグメント（ロ）が、炭素数 8～30 の炭化水素基である、請求項 1～5 いずれかの項記載の乳化組成物。

【請求項 10】 セグメント（イ）とセグメント（ロ）が、質量比で 30：

70～95:5である請求項1～9いずれかの項記載の乳化組成物。

【請求項11】 非イオン性界面活性剤が、HLB9～16である、請求項1～10いずれかの項記載の乳化組成物。

【請求項12】 粘度(25℃)が3000mPa・s以下である、請求項1～11いずれかの項記載の乳化組成物。

【請求項13】 洗浄剤用である請求項1～12いずれかの項記載の乳化組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、繊維製品の洗濯用洗剤、台所用洗剤、住居用洗剤、各種硬質表面等のクリーニング用洗浄剤等の幅広い分野で有用な、水、界面活性剤及び電解質塩との乳化組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

一般に界面活性剤、特に非イオン性界面活性剤は、濃厚アルカリ水などの電解質塩を高濃度で含有する水溶液との相溶性が低く、これらを低粘度で安定に乳化組成物とすることは困難である。

【0003】

例えば非イオン性活性剤を含む界面活性剤と濃厚アルカリ水を併用してアルカリ性洗浄液として用いる場合、特許文献1や特許文献2には界面活性剤を塩等によって、ラメラ等に構造化させるものが開示されているが、これらは界面活性剤の構造化性を利用するものであるため、温度や配合する界面活性剤の組み合わせ等に影響を受け、自由な設計をすることが困難であり、また構造化することによって高粘度となる場合があり作業性が低下する等の問題を有している。また、特許文献3には、非イオン性界面活性剤を溶解させるために、ノネニルコハク酸等の溶解助剤を利用することが開示されているが、配合可能な非イオン性界面活性剤の量が少ないといった問題を有している。さらに特許文献4にはアルキルポリグリコシドを乳化安定剤として用いた非イオン性界面活性剤を含む界面活性剤と濃

厚アルカリ水を高濃度で含有する組成物が開示されているが、粘度が高く、設計の自由度や作業性に問題がある。

#### 【0004】

本発明の課題は、水、非イオン性界面活性剤及び電解質塩を含有し、非イオン性界面活性を含有する界面活性剤相と電解質塩を含む水溶液相の2相以上の互いに相溶しない相に分離する組成物を、ポリマーで乳化安定化した、乳化組成物を提供することである。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特開平5-209198号公報

##### 【特許文献2】

特公平7-37635号公報

##### 【特許文献3】

特開平10-168493号公報

##### 【特許文献4】

欧州特許出願公開第953631号明細書

#### 【0006】

##### 【課題を達成するための手段】

そこで本発明者等は、これらの問題を解決し、非イオン性界面活性剤、水、電解質塩を含み、非イオン性界面活性剤を含有する界面活性剤相と電解質塩を含む水溶液相の2相以上の互いに相溶しない相に分離する組成物を低粘度で安定に乳化させるべく鋭意検討した結果、特定のポリマーを用いることで小滴が安定化した乳化組成物とすることができることを見出し、本発明に到達した。

#### 【0007】

即ち本発明は、非イオン性界面活性剤を含有する光学的等方性の界面活性剤相（以下、界面活性剤相という）と、該界面活性剤相と非相溶性となる量の電解質塩を含有する水溶液相（以下、水溶液相という）とが、前記水溶液相に親和性を有するセグメント（イ）と前記界面活性剤相に親和性を有するセグメント（ロ）を有するポリマー（以下、乳化剤ポリマーという）により、安定化された乳化組

成物を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】

[乳化組成物]

本発明の乳化組成物は、水溶液相と界面活性剤相が乳化剤ポリマーにより、安定化された乳化組成物である。従って、乳化剤ポリマーの少なくともその一部は、界面活性剤相と水溶液相の界面に存在すると考えられる。

【0009】

また、本発明の乳化組成物において、電解質塩の量は、前記乳化剤ポリマーの非存在下では、水溶液相と界面活性剤が分離する量以上である。すなわち、電解質塩の存在量を調節することで、界面活性剤相と水溶液相が、乳化剤ポリマーの非存在下では、互いに相溶しない状態にすることができる。更に、電解質電の存在量に加え、後述する水酸基含有水溶性有機溶剤の存在量によっても調整することができる。

【0010】

本発明の乳化状態は、界面活性剤相が小滴として水溶液相中に存在するものであっても、水溶液相が小滴として界面活性剤相中に存在するものであってもよいが、前者が好ましい。また、界面活性剤相よりも水溶液相の質量が多いことが好ましい。

【0011】

ここで、光学的等方性とは典型的にはクロス偏光間で顕微鏡を通して見たときに、一様に黒く、本質的に特徴のない連続体を示すことであり、X線または中性子回折プロットにおいて、ヘキサゴナル、ラメラ、球晶等の液晶の存在を示唆しないことである。界面活性剤相が光学的等方性であればよいが、乳化組成物全体が光学的等方性であってもよい。光学的等方性を示すことにより、系の粘度を低く抑え、取り扱いやすい。

【0012】

小滴の粒径は、特に限定されるものではないが、例えば、光学顕微鏡の測定等により、0.1～10  $\mu\text{m}$  が好ましく、0.1～3.0  $\mu\text{m}$  が更に好ましい。

## 【0013】

本発明の乳化組成物は、作業性を向上するために、後述の実施例の方法により測定される粘度が25℃において3000 mPa・s以下の液状であることが好ましく、2000 mPa・s以下であることがより好ましく、1000 mPa・s以下であることが更に好ましい。乳化組成物の安定性を高めるために、10 mPa・s以上が好ましく、30 mPa・s以上が更に好ましい。

## 【0014】

本発明の乳化組成物のpH（25℃）は、後述の実施例の測定方法により、5～14が好ましく、6～13が更に好ましい。

## 【0015】

本発明の乳化組成物は、安定な分散性を有する。安定な分散性とは、本発明の乳化組成物を製造後、室温（25℃）で1週間、好ましくは1ヶ月保存した後の体積分離率が5%以下であることが好ましい。体積分離率は、乳化物が分離して上層及び／又は下層に生じる透明又は半透明な液相部分の体積が、組成物全体積に占める割合のことである。具体的には、後述の実施例の方法により測定する。

## 【0016】

本発明の乳化組成物は、洗浄剤用として好ましく、繊維洗浄用又は硬質表面洗浄用として更に好ましい。

## 【0017】

## [界面活性剤相]

乳化組成物中、界面活性剤相は、5～80質量%であることが好ましく、10～60質量%であることが更に好ましく、20～60質量%であることが特に好ましい。

## 【0018】

界面活性剤相は、非イオン性界面活性剤を含有するものであるが、後述する、水溶性有機溶剤や、他のアニオン性、カチオン性、両性の界面活性剤、香料及び水等を含有していてもよい。

## 【0019】

界面活性剤相の全量を100質量部とすると、界面活性剤相中の界面活性剤の



含有量は、乳化状態の安定性の点から、50～100質量部が好ましく、60～100質量部が更に好ましく、70～100質量部が特に好ましい。

#### 【0020】

界面活性剤相の全量を100質量部とすると、界面活性剤相中の非イオン性界面活性剤の含有量は、乳化状態の安定性の点から、50～100質量部が好ましく、70～100質量部が更に好ましく、80～100質量部が特に好ましい。

#### 【0021】

界面活性剤相中の全界面活性剤量を100質量部とすると、界面活性剤相中の非イオン性界面活性剤の含有量は、乳化状態の安定性の点から、40～100質量部が好ましく、50～100質量部が更に好ましく、60～100質量部が特に好ましく、80～100質量部が最も好ましい。

#### 【0022】

(非イオン性界面活性剤)

非イオン性界面活性剤を洗浄剤組成物に配合して用いることは従来から行われており、洗浄力と安定性に優れる点で好適である。非イオン性界面活性剤量は、洗浄力の面から、全乳化組成物中、10質量%以上が好ましく、15質量%以上が更に好ましく、60質量%以下が好ましく、50質量%以下が更に好ましく、40質量%以下が特に好ましい。

#### 【0023】

また、全界面活性剤量は、洗浄力の面から、全乳化組成物中、10質量%以上が好ましく、15質量%以上が更に好ましく、65質量%以下が好ましく、55質量%以下が好ましく、45質量%以下が更に好ましい。

#### 【0024】

本発明に用いられる非イオン性界面活性剤は、後述する乳化剤ポリマー非存在下で、水溶液相と相溶しない系を維持するために、水溶液相の電導率や乳化組成物のpH等によっても異なるが、DaviesのHLB〔新版界面活性剤ハンドブック（工学図書株式会社版）平成3年1月20日発行、235頁、式（5・1・11）〕で、16以下が好ましく、洗浄力の点から9以上が好ましい。

#### 【0025】

非イオン性界面活性剤として、例えば日本国特許庁公報「周知・慣用技術集（衣料用粉末洗剤）の3章の1」記載の公知の非イオン性界面活性剤を用いることができる。

#### 【0026】

本発明の乳化組成物には、特にポリエチレンオキシド及び／又はポリプロピレンオキシド型の非イオン性界面活性剤を使用することが好ましく、とりわけ炭素数8～18を有する直鎖もしくは分岐鎖の第1級又は第2級アルコールにエチレンオキシド（以下、EOと表記する）を平均5～20モル付加したポリオキシエチレンアルキルエーテル並びに前記アルコールにEOを平均5～15モル及びプロピレンオキシド（以下、POと表記する）を平均1～5モル付加したポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル（但し、EOとPOは、ランダム状に付加していてもブロック状に付加していてもよい。）から選択される1種以上を使用することが好ましい。

#### 【0027】

その他の非イオン性界面活性剤として、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、N-ポリオキシエチレンアルキルアミン、蔗糖脂肪酸エステル類、脂肪酸グリセリンモノエステル類、高級脂肪酸アルカノールアミド類、ポリオキシエチレン高級脂肪酸アルカノールアミド類、アミノオキサイド類、アルキルグリコシド類、アルキルグリセリルエーテル類及びN-アルキルグルコンアミド類等も使用することができる。

#### 【0028】

本発明の乳化組成物に用いられる全界面活性剤（水溶液相中と界面活性剤相中の合計）量を100質量部とすると、非イオン性界面活性剤量は、40～100質量部が好ましく、50～100質量部がより好ましく、60～100質量部が特に好ましく、80～100質量部が最も好ましい。

#### 【0029】

[水溶液相]

乳化組成物中、水溶液相は、好ましい粘度とするために、20質量%以上が好ましく、30質量%以上が更に好ましく、40質量%以上が特に好ましく、95

質量%以下が好ましく、90質量%が更に好ましく、80質量%以下が特に好ましい。

#### 【0030】

水の乳化組成物中の含有量は、20質量%以上が好ましく、30質量%以上が更に好ましく、70質量%以下が好ましく、60質量%以下が更に好ましく、50質量%以下が特に好ましい。

#### 【0031】

水溶液相中の電解質の含有量は、乳化剤ポリマー非存在下では、組成物を、界面活性剤相と水溶液相を非相溶、即ち2相以上の上下の相に分離する量以上であることが好ましい。

#### 【0032】

よって本発明の乳化組成物中、電解質塩の含有量は、乳化組成物の組成に依存するが、一般に4質量%以上が好ましく、5質量%以上が更に好ましく、6質量%以上が特に好ましく、50質量%以下が好ましく、32質量%以下が更に好ましく、20質量%以下が特に好ましい。

#### 【0033】

電導率では、乳化組成物の電導率は、後述する測定方法により、0.5 S/m以上が好ましく、1.0 S/m以上が更に好ましい。

#### 【0034】

本発明の乳化組成物に用いられる電解質塩として、有機塩、無機塩が挙げられ、無機塩が好ましく、アルカリ金属塩が好ましい。

#### 【0035】

本発明の乳化組成物が、繊維製品の洗濯用洗剤、台所用洗剤、住居用洗剤等に用いられる場合は、使用時のpHを抑えるためにアルカリ金属（ナトリウム、カリウム等）の炭酸塩を用いることが好ましい。

#### 【0036】

また、本発明の乳化組成物が、各種硬質表面等のクリーニング用洗浄剤、液体クレンザー等に用いられる場合は、前記アルカリ金属の炭酸塩の他、アルカリ金属（ナトリウム、カリウム等）又はアルカリ土類金属の水酸化物を用いることも

好ましい。

#### 【0037】

上記以外の無機塩としては典型金属または遷移金属のハロゲン化物、硫酸化物、リン酸化物等が好ましく挙げられる。例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、芒硝等が挙げられる。

これらの無機塩は、単独で用いても良く、2種以上混合して用いても良い。

更に、乳化組成物のpHを抑えるために、クエン酸、リンゴ酸、フマル酸、コハク酸、マレイン酸等の有機酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩の有機塩を用いてもよい。

#### 【0038】

[乳化剤ポリマー]

界面活性剤相又は水溶液相が、小滴として水溶液相又は界面活性剤相中で安定に乳化存在するために、水溶液相に親和性を有するセグメント（イ）と界面活性剤相に親和性を有するセグメント（ロ）とを有する乳化剤ポリマーを用いる。乳化剤ポリマーは、乳化安定性の点から、水溶液相と界面活性剤相の両相に親和性を有するセグメントを有さない方が好ましい。

#### 【0039】

乳化剤ポリマーは、本発明の乳化組成物中、0.01～10質量%が好ましく、0.1～5質量%が更に好ましく、0.5～5質量%が特に好ましい。

#### 【0040】

セグメント（イ）は、ポリマー鎖であることが好ましく、セグメント（ロ）は、ポリマー鎖又は有機基であることが好ましい。

#### 【0041】

ポリマー鎖の場合、親和性を有するとは、当該ポリマー鎖と本質的に同じ構成の重量平均分子量2000～5万程度のポリマー又は前記ポリマー鎖を有するモノマーが対象となる相中に溶解又は均一分散することをいい、具体的には、当該ポリマー又はモノマーを、対象となる相中に5質量%の濃度で混合し、60℃で30分間攪拌後、室温（25℃）に戻し、静置1時間後に、目視において、沈殿や分離層が生じないことで、前記ポリマー又はモノマーが溶解又は均一分散する

ことを確認できる。

#### 【0042】

有機基の場合、親和性を有するとは、有機基を有する任意のモノマーが対象となる相中に溶解又は均一分散することをいい、具体的には、当該モノマーを、対象となる相中に5質量%の濃度で混合し、60℃で30分間攪拌後、室温（25℃）に戻し、静置1時間後に、目視において、沈殿や分離層が生じないことで、前記モノマーが溶解又は均一分散することを確認できる。

#### 【0043】

水溶液相と界面活性剤相は、本発明の組成から乳化剤ポリマー及び含有している場合は固体成分を除いて混合した時に、分離する上層（界面活性剤相）と下層（水溶液相）を用いることが出来る。

#### 【0044】

（セグメント（イ））

セグメント（イ）は、アニオン性基又はその塩を構成単位中に有するポリマー鎖であることが好ましく、カルボキシ基又はその塩を構成単位中に有するポリマー鎖であることが更に好ましく、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基又はこれらの塩が含まれていても良い。

#### 【0045】

このようなポリマー鎖は、カルボキシ基又はその塩を有するビニルモノマーの（共）重合体〔（共）重合体は、単一重合体又は共重合体のことをいう〕が好ましい。モノマーとしては例えば、（メタ）アクリル酸〔（メタ）アクリル酸は、アクリル酸、メタクリル酸又はそれらの混合物のことをいう〕及びその塩類、スチレンカルボン酸及びその塩類、マレイン酸系モノマー〔無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、並びにマレイン酸モノアミド又はそれらの2種類以上からなる混合物〕及びその塩類並びにイタコン酸及びその塩類等であり、これらから選ばれる1種以上を用いることができる。

#### 【0046】

スルホン酸基又はその塩を有する部位には、スルホン酸基又はその塩を有するビニルモノマーの（共）重合体が好ましい。モノマーとしては例えば、2-（メ

タ) アクリロイルオキシエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-アルキル(炭素数1~4)プロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸等のスルホン酸モノマー等が挙げられ、これらから選ばれる1種以上を用いることができる。

リン酸基もしくはホスホン酸基又はその塩を有する部位には、リン酸基又はその塩を有するビニルモノマーの(共)重合体が好ましい。

#### 【0047】

モノマーとしては例えば、(メタ)アクリロイルオキシアルキル(炭素数1~4)リン酸、ビニルホスホン酸等が挙げられる。

#### 【0048】

これらの塩類としては、金属、アンモニウム、総炭素数1~22のアルキルもしくはアルケニルアンモニウム、炭素数1~22のアルキル若しくはアルケニル置換ピリジニウム、総炭素数1~22のアルカノールアンモニウム、又は塩基性アミノ酸等が挙げられ、ナトリウム、カリウムの様なアルカリ金属塩が好ましい。

#### 【0049】

(セグメント(ロ))

セグメント(ロ)は、(ロ1)非イオン性のポリマー鎖、(ロ2)有機基が挙げられる。

#### 【0050】

非イオン性のポリマー鎖としては、下記モノマー群(ロ1-1)~(ロ1-8)から選ばれるモノマー由来の構成単位を有するもの、又は下記ポリマー(ロ1-9)~(ロ1-11)が好ましく挙げられる。

#### 【0051】

(ロ1-1)炭素数1~22の無置換もしくは置換の、飽和もしくは不飽和アルキル基またはアラルキル基を有するビニルエーテル類。例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等が好ましい。

#### 【0052】

(ロ1-2) 無置換、あるいは窒素上に炭素数1~12の飽和もしくは不飽和のアルキル基またはアラルキル基を有する置換(メタ)アクリルアミド類。例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-t-ブチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリルアミド、3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド等が好ましい。

#### 【0053】

(ロ1-3) N-ビニル脂肪族アミド類。例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド等が好ましい。

#### 【0054】

(ロ1-4) 炭素数1~22の無置換もしくは置換の、飽和もしくは不飽和アルキル基またはアラルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル類。例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル等が好ましい。

#### 【0055】

(ロ1-5) アルキレンオキサイド類。例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等が好ましい。

#### 【0056】

(ロ1-6) 環状イミノエーテル類。例えば2-メチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン等が好ましい。

#### 【0057】

(ロ1-7) スチレン類。例えば、スチレン、4-エチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等が好ましい。

#### 【0058】

(ロ1-8) ビニルエステル類。例えば、酢酸ビニル、カプロン酸ビニル等が好ましい。

【0059】

(ロ1-9) 2価アルコールと2価カルボン酸とから成るポリエステル類。例えば、ポリエチレングリコールとテレフタル酸、あるいは1,4-ブタンジオールとコハク酸の重縮合物等が好ましい。

【0060】

(ロ1-10) ポリアミド類。例えば、N-メチルバレロラクタムの開環重合物が好ましい。

【0061】

(ロ1-11) ポリウレタン類。例えば、ポリエチレングリコール、ヘキサメチレンジイソシアナート、及びN-メチルジエタノールアミンまたは1,4-ブタンジオールの重付加物等が好ましい。

【0062】

これらの中では、アルキレンオキシドを重合して得られるアルキレンオキシ基を構成単位とするポリマー鎖が特に好ましい。

【0063】

アルキレンオキシ基を構成単位とするポリマー鎖の場合、ポリマー鎖(ロ)において、アルキレンオキシ基は、エチレンオキシ基及び／又はプロピレンオキシ基が好ましく、エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基は、それぞれホモポリマーでも、ブロック、ランダムのコポリマーでもよい。ポリマー鎖(ロ)の平均重合度は40～200が好ましく、液体洗浄剤組成物の安定性から80～150が更に好ましい。アルキレンオキシ基の末端は、限定されず、水酸基を有していてもよく、炭化水素基を有して、例えば、メトキシ基、エトキシ基、フェニル基等のエーテル結合となってもよい。炭化水素基としては、好ましくは炭素数1～12のアルキル基である。更に好ましくは1～3のアルキル基である。

【0064】

(ロ2) 有機基

有機基としては、好ましくは炭素数8～30、更に好ましくは炭素数12～



22の炭化水素基であり、特に好ましくはこれら炭素数を有する直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基である。このような炭化水素基は、当該炭化水素基を有するモノマーにより導入される。かかるモノマーとしては以下のものが挙げられる。

#### 【0065】

(ロ2-1) 炭素数8～30、好ましくは炭素数12～22の飽和もしくは不飽和アルキル基またはアラルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル。例えば、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ミリスチル、(メタ)アクリル酸セチル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ベヘニル、ステアリルオキシポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステル等が挙げられる。

#### 【0066】

(ロ2-2) 窒素に結合した飽和もしくは不飽和の炭素数8～30、好ましくは炭素数12～22のアルキル基またはアラルキル基を、1又は2有する置換(メタ)アクリルアミド。例えば、N-ラウリル(メタ)アクリルアミド、N-ジオクチル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

#### 【0067】

(ロ2-3) 炭素数8～30、好ましくは炭素数12～22の飽和もしくは不飽和アルキル基またはアラルキル基を有するビニルエーテル。例えば、ラウリルビニルエーテル、ミリスチルビニルエーテル、パルミチルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル等が挙げられる。

#### 【0068】

本発明において、乳化剤ポリマーは、セグメント(イ)が、カルボキシ基又はその塩を構成単位中に有するポリマー鎖であり、セグメント(ロ)が、非イオン性のポリマー鎖又は炭素数8～30の炭化水素基であることが好ましく、セグメント(イ)が、カルボキシ基又はその塩を構成単位中に有するポリマー鎖であり、セグメント(ロ)が、アルキレンオキシ基を構成単位とするポリマー鎖を有するポリマーが、特に好ましい。

#### 【0069】

セグメント (イ) とセグメント (ロ) の質量比は、 $(イ) / (ロ) = 30 / 70 \sim 95 / 5$  が好ましく、 $35 / 65 \sim 90 / 10$  が更に好ましく、 $40 / 60 \sim 90 / 10$  が特に好ましい。この範囲内では、乳化安定性がよい。

#### 【0070】

セグメント (イ)、セグメント (ロ) を有する乳化剤ポリマーは、好ましくはブロック型又はグラフト型ポリマーであり、更に好ましくはグラフト型ポリマーである。

#### 【0071】

ブロック型又はグラフト型ポリマーの合成法は特に限定されず、公知の方法を選択できる。なかでも、液体洗浄剤組成物を構成する液体の一種類以上を溶媒として、ポリマー鎖中にアゾ基を有するマクロアゾ開始剤を用いてビニル系モノマー等を重合する方法 (マクロアゾ開始剤法)、ポリマー鎖の一端に重合性基を有する化合物を使用する方法 (マクロモノマー法)、ポリマーの存在下にモノマーを改めてラジカル重合し、新たに生成するポリマー鎖が、連鎖移動反応によって予め共存させたポリマー鎖に連結するようにする方法 (連鎖移動法) 及びポリマー鎖中の官能基にもう 1 種のポリマー末端を反応させてグラフト化させる方法が好ましい。

#### 【0072】

本発明に用いられる乳化剤ポリマーの好ましい例として、下記のものが挙げられ、1.、6. が特に好ましい。

#### 【0073】

1. ポリアルキレングリコールとカルボキシ基又はその塩を有するビニルモノマーとのエステル (好ましくはモノエステル) と、カルボキシ基又はその塩を有するビニルモノマーとの共重合体

ポリアルキレングリコール (メタ) アクリル酸エステルとカルボキシ基又はその塩を有するビニルモノマーとの共重合体が更に好ましく、ポリアルキレングリコール (メタ) アクリル酸エステルと (メタ) アクリル酸又はその塩との共重合体が特に好ましい。例えば、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステルと (メタ) アクリル酸又はその塩との共重合体、ポリ (エチレングリコー

ル／プロピレングリコール) モノ (メタ) アクリル酸エステルと (メタ) アクリル酸又はその塩との共重合体等が、好ましく挙げられる。

【0074】

2. 反応性不飽和基 (ラジカル重合可能な不飽和基) を有するポリアルキレングリコールエーテルとカルボキシ基又はその塩を有するビニルモノマーとの共重合体

反応性不飽和基を有するポリアルキレングリコールエーテルと (メタ) アクリル酸又はその塩及び／又はマレイン酸系モノマーとの共重合体が好ましい。例えば、ポリエチレングリコールアリルエーテルとマレイン酸 (又はその塩) との共重合体が挙げられる。

【0075】

3. ポリアルキレングリコールにカルボキシ基を有するモノマー又はその塩をグラフトした共重合体

例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール又はポリ (エチレングリコール／プロピレングリコール) 中でアクリル酸とマレイン酸又はそれらの塩とをラジカル重合して得られるグラフトポリマーが好ましく挙げられる。

【0076】

4. ポリアルキレングリコールマクロアゾ開始剤を使用してカルボキシ基又はその塩を有するビニルモノマーの (共) 重合体

好ましくは (メタ) アクリル酸又はその塩をラジカル重合して得られるブロックポリマーが挙げられる。

【0077】

5. カルボキシ基又はその塩を有するビニルモノマーの重合体と、末端に水酸基を有するポリアルキレングリコールを脱水反応によって連結して得られるグラフトポリマー

好ましくは、ポリ (メタ) アクリル酸又はその塩と、末端に水酸基を有するポリエチレングリコールを脱水反応によって連結して得られるグラフトポリマーが挙げられる。

【0078】

6. カルボキシ基又はその塩を有するビニルモノマーと、炭素数8～30の炭化水素基を有するビニルモノマーとの共重合体

(メタ) アクリル酸又はその塩と炭素数8～30のアルキル基を有する(メタ) アクリル酸エステルとの共重合体が、好ましく挙げられる。

【0079】

その他、本発明の効果を損なわない範囲で、これら1.～6. で示したモノマーに、共重合しうるモノマーを共重合してもよい。例えば次のようなモノマーが挙げられる。

【0080】

(1a) スルホン酸基を有するビニルモノマー類。例えばスチレンスルホン酸および／又はその塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸および／又はその塩、(メタ) アリルスルホン酸および／又はその塩等が好ましい。

【0081】

(2a) カチオン基を有するビニルモノマー類。例えば塩化2-((メタ) アクリロイルオキシ) エチルトリメチルアンモニウム、塩化ビニルベンジルトリメチルアンモニウム、エチル硫酸2-((メタ) アクリロイルオキシ) エチルジメチルエチルアンモニウム、塩化3-((メタ) アクリルアミド) プロピルトリメチルアンモニウム、塩化ジアリルジメチルアンモニウム等が好ましい。

【0082】

(3a) 炭素数1～22の無置換もしくは置換の、飽和もしくは不飽和アルキル基またはアラルキル基を有するビニルエーテル類。例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等が好ましい。

【0083】

(4a) 無置換、あるいは窒素上に炭素数1～12の飽和もしくは不飽和のアルキル基またはアラルキル基を有する置換(メタ) アクリルアミド類。例えば、(メタ) アクリルアミド、N-メチル(メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ) アクリルアミド、N-エチル(メタ) アクリルアミド、N-tert-ブチル(メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリロイルモルホリン、2-(N, N-ジ

メチルアミノ) エチル (メタ) アクリルアミド、3-(N, N-ジメチルアミノ) プロピル (メタ) アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、N-ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド等が好ましい。

#### 【0084】

(5a) N-ビニル脂肪族アミド類。例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド等が好ましい。

#### 【0085】

(6a) スチレン類。例えば、スチレン、4-エチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等が好ましい。

#### 【0086】

(7a) ビニルエステル類。例えば、酢酸ビニル、カプロン酸ビニル等が好ましい。

#### 【0087】

本発明に用いられる乳化剤ポリマーの重量平均分子量は、後述する測定法において、好ましくは100万以下、さらに好ましくは1000～50万、特に好ましくは5000～30万である。

#### 【0088】

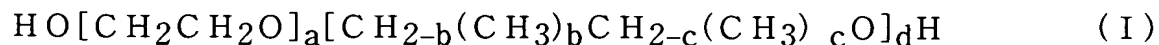
[水酸基含有水溶性有機溶剤]

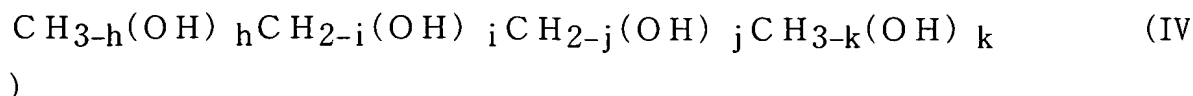
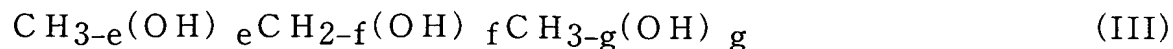
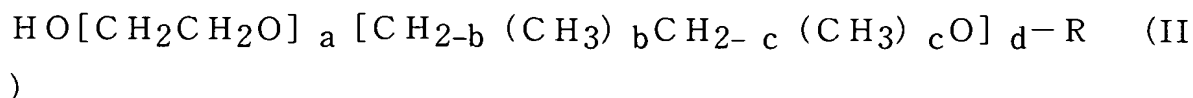
水酸基含有水溶性有機溶剤は、界面活性剤相の光学的等方性を安定にし、界面活性剤相が小滴として水溶液相中で安定に分散するために用いられ、更に乳化剤ポリマーを製造する際、重合溶剤の一部として用い、乳化剤ポリマーの分子量を調整する役割を担わせることもできる。水酸基含有水溶性有機溶剤は、界面活性剤相に含有されるが、一部水溶液相に含有されていてもよい。

#### 【0089】

水酸基含有水溶性有機溶剤は特に限定されないが、一般式 (I) 及び／又は (II) 及び／又は (III) 及び／又は (IV) にて表記されるものが好ましい。

#### 【0090】





(式中、 $a$  は平均値として 1 ～ 120、 $d$  は平均値として 0 ～ 30 の数を示す。但し、 $a > d$  である。 $b$ 、 $c$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ 、 $h$ 、 $i$ 、 $j$ 、 $k$  は、それぞれ 0 又は 1 の整数を表す。但し、 $b + c = 1$ 、 $e + f + g = 2$  又は 3、 $h + i + j + k = 2$  である。 $R$  は炭素数 1 ～ 8 の芳香族及び／又は脂肪族の炭化水素基である。)

#### 【0091】

具体的には、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類、多価アルコール類のモノー、ジー又はトリールアルキルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキサイド／プロピレンオキサイド共重合体等のグリコール類、グリコール類のモノアルキルエーテル、モノアリールエーテル特にモノフェニルエーテル等が挙げられる。これら水酸基含有水溶性有機溶剤は 1 種又は 2 種以上の混合物として配合される。

#### 【0092】

本発明の乳化組成物中、水酸基含有水溶性有機溶剤の比率は 0 ～ 45 質量%が好ましく、2 ～ 30 質量%が更に好ましく、3 ～ 20 質量%が特に好ましい。

#### 【0093】

[その他の成分]

#### 【0094】

(アニオン性界面活性剤)

本発明の乳化組成物には、例えば日本国特許庁公報「周知・慣用技術集（衣料用粉末洗剤）の 3 章の 1」記載の公知のアニオン性界面活性剤を使用することができる。リン酸塩型及び／又はカルボン酸塩型のアニオン性界面活性剤に関しては、好適に配合される。

具体的には、モノアルキル又はアルケニルリン酸塩及び脂肪酸塩から選ばれる 1 種以上のアニオン性界面活性剤が好ましい。

#### 【0095】

これらのアニオン性界面活性剤の対イオンとして、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、エタノールアミン類等のアミンがプロトン化された陽イオン、第 4 級アンモニウム塩及びそれらの混合物等が挙げられる。アニオン性界面活性剤を配合する場合は、酸型で配合し、別途アルカリ（例えばエタノールアミン等）を添加するような方法を用いてもよい。

#### 【0096】

本発明の全乳化組成物中、アニオン性界面活性剤の比率は 0～10 質量%が好ましく、0～5 質量%が更に好ましく、0～3 質量%が特に好ましい。

#### 【0097】

（カチオン性界面活性剤）

本発明の乳化組成物には、例えば日本国特許庁公報「周知・慣用技術集（衣料用粉末洗剤）の 3 章の 1」記載の公知のカチオン性界面活性剤を使用することができ、例えばベンザルコニウム型等の 4 級アンモニウム塩が好適に配合される。

本発明におけるカチオン性界面活性剤の全乳化組成物中に占める比率は 0～4 質量%が好ましく、0～2 質量%がより好ましく、0～1 質量%が更に好ましい。

#### 【0098】

（双性界面活性剤）

本発明の乳化組成物には、例えば日本国特許庁公報「周知・慣用技術集（衣料用粉末洗剤）の 3 章の 1」記載の公知の双性界面活性剤を使用することができ、例えばアルキルベタイン型双性界面活性剤等が好適に配合される。

本発明における双性界面活性剤の全乳化組成物中に占める比率は 0～4 質量%が好ましく、0～2 質量%がより好ましく、0～1 質量%が更に好ましい。

#### 【0099】

（その他の有機溶剤）

その他、前記した水酸基含有水溶性有機溶剤以外の有機溶剤として、アルキル





## 【0103】

(その他の有機溶剤)

その他、前記した水酸基含有水溶性有機溶剤以外の有機溶剤として、アルキルアミン、脂肪族アミン、脂肪族又は芳香族カルボン酸のアミド又はアルキルエステル類、低級アルキルエステル、ケトン、アルデヒド、グリセリド等が配合される。液体乳化組成物中、その他の有機溶剤の比率は、洗浄力及び洗浄剤組成物のコンパクト化の点から、0～50質量%が好ましく、更に0～20質量%、特に0～10質量%が好ましい。

## 【0104】

(漂白剤)

本発明の乳化組成物は、漂白剤を含有することも好ましい。漂白剤は、無機過酸素漂白剤、又は無機過酸素漂白剤と漂白活性化剤を組み合わせ用いることができる。

## 【0105】

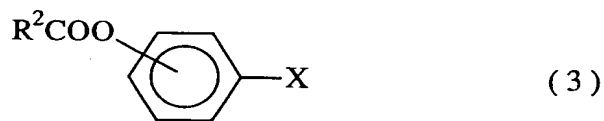
無機過酸素漂白剤として、アルカリ金属の過ホウ酸塩、過炭酸塩、過ケイ酸塩、過リン酸塩が挙げられ、特に過ホウ酸ナトリウム、過炭酸ナトリウム等が好ましい。また製品の分散安定性を高める上で、特開平11-279593号公報第2頁第2欄13～44行に挙げられるような、カルボン酸系ポリマー及び／又は多価カルボン酸により被覆されている過炭酸塩を用いることができる。

## 【0106】

無機過酸素漂白剤と漂白活性化剤とを組み合わせ用いる場合、漂白活性化剤は通常過酸を形成する反応性アシル基を1つ以上有する有機化合物であり、無機過酸素漂白剤単独で使用するよりも、漂白作用がより有効となる。漂白活性化剤の構造は特に限定されないが、一般式(3)で表されるものが好ましい。

## 【0107】

## 【化2】



## 【0108】

[式中、 $R^2$ は炭素数1～15の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、XはCOOM又はSO<sub>3</sub>M（ここで、Mは水素原子、アルカリ金属原子又はアルカリ土類金属原子）を示す。]

## 【0109】

一般式(3)で表される漂白活性化剤は、一般式(3)において、 $R^2$ が炭素数7～11の直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり、XがCOOH又はSO<sub>3</sub>Naであるものが好ましい。このような漂白活性化剤として、ラウロイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、デカノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、オクタノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウロイルオキシ安息香酸、デカノイルオキシ安息香酸、オクタノイルオキシ安息香酸等を挙げることが出来る。

## 【0110】

(油剤)

本発明の乳化組成物には、公知の油剤を配合しても良い。具体的には、流動パラフィン、スクワラン、ワセリン、固形パラフィン等の炭化水素、オリーブ油、ホホバ油、月見草油、ヤシ油、牛脂等の天然油、イソプロピルミリステート、セチルイソオクタノエート、ジカプリン酸ネオペンチルグリコールなどのエステル油、ジメチルシリコン、メチルフェニルシリコン等のシリコン油、イソステアリン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸などの油性成分挙げられる。

## 【0111】

その他一般の洗浄剤に用いられる、公知のケイ酸塩、メタケイ酸塩等の洗剤用ビルダーを任意に配合することが出来る。これらはアルカリ金属塩であることが

好ましい。例えばトリポリリン酸塩、ピロリン酸塩等のリン酸塩、アミノトリ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）又はそれらの塩も用いることができる。また、ポリエチレングリコール、カルボキシメチルセルロース等のポリマー、ポリビニルピロリドン等の色移り防止剤、プロテアーゼ、セルラーゼ、リパーゼ等の酵素、塩化カルシウム、ギ酸、ホウ酸等の酵素安定化剤、p-トルエンスルホン酸、m-キシレンスルホン酸、安息香酸等の相調整剤、シリコン等の消泡剤、ブチルヒドロキシトルエン、ジスチレン化クレゾール、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の酸化防止剤、特開平10-195773号公報や特開平9-209275号公報や特開平8-113871号公報記載等の香料成分、特開昭63-69899号公報や特開平4-332765号公報等に記載の染料、その他蛍光染料、顔料、防腐剤等を必要に応じて含んでも良い。

#### 【0112】

##### [製造方法]

本発明の乳化組成物の製造には、全成分を混合、攪拌する方法を用いても良いが、均一、安定な乳化組成物を得るため、次の方法を用いることが好ましい。即ち、乳化剤ポリマーと電解質塩を含む水溶液及び必要により水酸基含有水溶性有機溶剤を混合したものに、非イオン性界面活性剤を含む界面活性剤、その他の成分を混合したものとを、攪拌混合することで乳化液とする方法が好ましい。

攪拌混合は、15～30℃の温度下で、行うことが好ましい。

#### 【0113】

攪拌、混合する方法としては、人力による手動混合の他、公知の方法が用いられるが、乳化組成物の安定性から、高攪拌力のホモミキサー、ディスパー、ホモジナイザー等を用いることが好ましい。更に、液体ジェット相互作用室を有する粉碎機（例えばマイクロフライディックス社製マイクロフライダイザー）、超音波分散器などを用いても良い。

#### 【0114】

##### 【実施例】

%は、特に指定しない限り、質量%の略である。

分子量の測定はゲル浸透型液体クロマトグラフィー（GPC）によって行い、次の条件を用いた。溶離液および添加塩類はいずれも液体クロマトグラフィー用のグレードの試薬から調製した。

#### 【0115】

合成例 1、2、4 のポリマーに関しては次の条件を用いた。

カラム：東ソー（株）製 G4000PWXL+G2500PWXL の 2 本、

溶離液：0.2 M リン酸緩衝液（pH 6.9）／アセトニトリル＝9／1（容量比）、

検出器：示差屈折率計、

温度：40℃、

標準：ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、

測定濃度：5 mg/ml、

注入量：100  $\mu$ l

#### 【0116】

合成例 3 のポリマーに関しては次の条件を用いた。

カラム：東ソー（株）製  $\alpha$ -M +  $\alpha$ -M の 2 本、

溶離液：60 mmol/L 燐酸、50 mmol/L の LiBr/DMF、

検出器：示差屈折率計、

温度：40℃、

標準：ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、

測定濃度：5 mg/ml、

注入量：100  $\mu$ l

#### 【0117】

合成例 1：合成ポリマー溶液（1）[ポリエチレングリコール（EO 付加モル数 90）モノメタクリル酸エステル／メタクリル酸＝50／50（質量比）共重合体] の合成例

イオン交換水 18.4 g とプロピレングリコール 18.4 g との混合物を窒素雰囲気下で 80℃ に昇温したところに、ポリエチレングリコール（EO 付加モル

数90)モノメタクリル酸エステル(NK-エステルM-900G、新中村化学(株)製)80g、メタクリル酸80g、2-メルカプトエタノール2.2gをイオン交換水50gとプロピレングリコール100gの混合液に溶解したものと、過硫酸ナトリウム2.3g、35%過酸化水素水0.9gをイオン交換水50gに溶解したものとを、75~85℃に保ちながら、それぞれ2時間かけて同時に滴下し、その後75~85℃に保ちながらさらに4時間攪拌を続けた。これを冷却して合成ポリマー溶液(1)を得た。得られた合成ポリマーのGPC測定の結果、重量平均分子量は4.2万(ポリエチレングリコール換算)であった。

#### 【0118】

合成例2:合成ポリマー溶液(2) [ポリエチレングリコール(EO付加モル数90)モノメタクリル酸エステル/メタクリル酸=43/57(質量比)共重合体]の合成例

イオン交換水16.6gとプロピレングリコール16.6gとの混合物を窒素雰囲気下で80℃に昇温したところに、ポリエチレングリコール(EO付加モル数90)モノメタクリル酸エステル(NK-エステルM-900G、新中村化学(株)製)67.9g、メタクリル酸90g、2-メルカプトエタノール2.5gをイオン交換水50gとプロピレングリコール100gの混合液に溶解したものと、過硫酸ナトリウム2.5g、35%過酸化水素水1.0gをイオン交換水50gに溶解したものとを、75~85℃に保ちながら、それぞれ2時間かけて同時に滴下し、その後75~85℃に保ちながらさらに4時間攪拌を続けた。これを冷却して合成ポリマー溶液(2)を得た。得られた合成ポリマーのGPC測定の結果、重量平均分子量は4.1万(ポリエチレングリコール換算)であった。

#### 【0119】

合成例3:合成ポリマー分散液(3) [ラウリルメタクリレート/アクリル酸=12.5/87.5(質量比)共重合体]の合成例

イオン交換水7.1g、イソプロピルアルコール2.4gを窒素雰囲気下で80℃に昇温したところに、ラウリルメタクリレート(花王(株)製エキセパールL-MA)15.4g、アクリル酸135gをイオン交換水173gとイソプロ

ピルアルコール 200 g の混合液に分散したものと、過硫酸ナトリウム 2.0 g をイオン交換水 49 g に溶解したものとを、80～85℃に保ちながら、別々に 3 時間かけて滴下し、その後 80℃に保ちながらさらに 4 時間攪拌を続けた。次にエバポレーターにてイソプロピルアルコールとイオン交換水の混合液を留去したところ、固形分濃度 45.0% の合成ポリマー分散液 (3) を得た。得られた合成ポリマーの GPC 測定の結果、重量平均分子量は 1.0 万 (ポリエチレングリコール換算) であった。

### 【0120】

合成例 4 : ポリメタクリル酸水溶液の合成例

2-プロパノール 810 g とイオン交換水 540 g との混合物を窒素雰囲気下で 83℃に昇温し攪拌しているところに、メタクリル酸 443.7 g をイオン交換水 810 g に溶解したものと、過硫酸ナトリウム 98.2 g をイオン交換水 530 g に溶解したものとを、それぞれ 2 時間かけて同時に滴下した。滴下中も攪拌液の内温を 81～83℃に保ち、滴下後は 81～83℃で 5 時間攪拌を続けた。その後大気圧下でさらに加熱して 2-プロパノールを留出させ、蒸気温度が上昇しなくなる (101℃付近) まで留出を行ってから室温に戻し、ポリメタクリル酸を 33% 含む水溶液 1640 g を得た。得られた合成ポリマーの GPC 測定の結果、重量平均分子量は 4.2 万 (ポリエチレングリコール換算) であった。

### 【0121】

(1) 乳化組成物の調製

実施例 1

第一工程: 300 mL ビーカーに合成ポリマー溶液 (1) 2.3 g、ジエチレングリコールモノ n-ブチルエーテル 38 g、プロピレングリコール 8.8 g、イオン交換水 9.9 g を入れ、攪拌して均一溶液とした。そこに炭酸ナトリウム 14 g をイオン交換水 94 g に溶解させて調整した液を混合した。そこに非イオン性界面活性剤 (1) 35.5 g、非イオン性界面活性剤 (2) 11.8 g、アニオン性界面活性剤 1.8 g を加え混合した。

### 【0122】

第二工程: 第一工程で調整した混合液を蓋付きのポリプロピレン製 250 mL

容器に移して蓋をした後、該容器を1分間上下に激しく振とうすることで乳化液を調整した。得られた乳化液は均一であった。

### 【0123】

#### 実施例2

第一工程：300 mL ビーカーに合成ポリマー溶液（1）2.3 g、ジエチレングリコールモノ n-ブチルエーテル 38 g、プロピレングリコール 8.8 g、イオン交換水 9.9 g を入れ、攪拌して均一溶液とした。そこに炭酸ナトリウム 14 g をイオン交換水 94 g に溶解させて調整した液を混合した。そこに非イオン性界面活性剤（1）35.5 g、非イオン性界面活性剤（2）11.8 g、アニオン性界面活性剤 1.8 g を加え混合した。

第二工程：第一工程で調整した混合液を特殊機化工業（株）製ホモミキサーを用いて乳化した。条件は 9000 rpm、5分間で行った。得られた乳化液は均一であった。

### 【0124】

#### 実施例3

第一工程：300 mL ビーカーに合成ポリマー溶液（2）2.3 g、ジエチレングリコールモノ n-ブチルエーテル 38 g、プロピレングリコール 8.8 g、イオン交換水 9.9 g を入れ、攪拌して均一溶液とした。そこに炭酸ナトリウム 14 g をイオン交換水 94 g に溶解させて調整した液を混合した。そこに非イオン性界面活性剤（1）35.5 g、非イオン性界面活性剤（2）11.8 g、アニオン性界面活性剤 1.8 g を加え混合した。

第二工程：第一工程で調整した混合液を特殊機化工業（株）製ホモミキサーを用いて乳化した。条件は 9000 rpm、5分間で行った。得られた乳化液は均一であった。

### 【0125】

#### 比較例1

第一工程：300 mL ビーカーにジエチレングリコールモノ n-ブチルエーテル 38 g、プロピレングリコール 9.6 g、イオン交換水 10.6 g を入れ、攪拌して均一溶液とした。そこに炭酸ナトリウム 14 g をイオン交換水 94 g に溶

解させて調整した液を混合した。そこに非イオン性界面活性剤 (1) 35.9 g、非イオン性界面活性剤 (2) 11.9 g、アニオン性界面活性剤 1.8 g を加え混合した。

第二工程：第一工程で調整した混合液を蓋付きのポリプロピレン製 250 mL 容器に移して蓋をした後、該容器を 1 分間上下に激しく振とうすることで乳化液を調整した。

#### 【0126】

##### 比較例 2

第一工程：300 mL ビーカーにジエチレングリコールモノ n-ブチルエーテル 38 g、プロピレングリコール 9.6 g、イオン交換水 10.6 g を入れ、攪拌して均一溶液とした。そこに炭酸ナトリウム 14 g をイオン交換水 94 g に溶解させて調整した液を混合した。そこに非イオン性界面活性剤 (1) 35.9 g、非イオン性界面活性剤 (2) 11.9 g、アニオン性界面活性剤 1.8 g を加え混合した。

第二工程：第一工程で調整した混合液を特殊機化工業 (株) 製ホモミキサーを用いて乳化した。条件は 9000 rpm、5 分間で行った。

#### 【0127】

##### 比較例 3

第一工程：300 mL ビーカーにポリアクリル酸 (1) 0.9 g、ジエチレングリコールモノ n-ブチルエーテル 38 g、プロピレングリコール 9.5 g、イオン交換水 10.5 g を入れ、攪拌して均一溶液とした。そこに炭酸ナトリウム 14 g をイオン交換水 94 g に溶解させて調整した液を混合した。そこに非イオン性界面活性剤 (1) 35.5 g、非イオン性界面活性剤 (2) 11.8 g、アニオン性界面活性剤 1.8 g を加え混合した。

第二工程：第一工程で調整した混合液を特殊機化工業 (株) 製ホモミキサーを用いて乳化した。条件は 9000 rpm、5 分間で行った。

#### 【0128】

##### 比較例 4

第一工程：300 mL ビーカーにポリエチレングリコール (1) 0.9 g、ジ



エチレングリコールモノ n-ブチルエーテル 38 g、プロピレングリコール 9.5 g、イオン交換水 10.5 g を入れ、攪拌して均一溶液とした。そこに炭酸ナトリウム 14 g をイオン交換水 94 g に溶解させて調整した液を混合した。そこに非イオン性界面活性剤 (1) 35.5 g、非イオン性界面活性剤 (2) 11.8 g、アニオン性界面活性剤 1.8 g を加え混合した。

第二工程：第一工程で調整した混合液を特殊機化工業 (株) 製ホモミキサーを用いて乳化した。条件は 9000 rpm、5 分間で行った。

#### 【0129】

##### (2) 評価

得られた乳化組成物について以下の評価を行った。結果を表 1 に示す。

#### 【0130】

##### [電導率の測定方法]

200 mL ビーカーに乳化組成物 200 g を満たし、株式会社堀場製作所製カスタニー ACT pH メータ D-24 (電導率電極セル 9382-10D) を用いて計測 (25℃) した。

#### 【0131】

##### [pH の測定方法]

200 mL ビーカーに乳化組成物 200 g を満たし、株式会社堀場製作所製カスタニー ACT pH メータ D-24 (pH 電極 9610-10D) を用いて計測 (25℃) した。

#### 【0132】

##### [粘度の測定方法]

200 mL ビーカーに乳化組成物 200 g を満たし、株式会社東京計器製 B 型粘度計により、No. 2 のローターで 30 r/min の速度条件 (25℃) において測定した。

#### 【0133】

##### [体積分離率の測定方法]

内径 12 mm の目盛り付きガラス製沈降管に、深さ 14 cm となるように液体洗浄剤組成物を満たして密閉し、各サンプルを 25℃ の室内で 1 ヶ月静置保存し

た。保存終了後のサンプルの上層部及び／又は下層部に分離している透明又は半透明な液相の厚み  $x$  (cm) を測定した。体積分離率  $y$  (%) を、次式 (V) により求め、以下の基準で評価した。

$$y = (x / 14) \times 100 \quad (V)$$

○：体積分離率 5 % 未満、

△：5 % 以上 10 % 未満、

×：10 % 以上

【0134】

【表 1】

		実施例			比較例			
		1	2	3	1	2	3	4
乳 化 組 成 物	組 成 ( 質 量 比 )	合成 <sup>*</sup> リマー溶液(1)	1.1	1.1				
		合成 <sup>*</sup> リマー溶液(2)			1.1			
		<sup>*</sup> リアクリル酸(1)					0.4	
		<sup>*</sup> リエチレン <sup>*</sup> リコール(1)						0.4
		水溶性有機溶剤(1)	17.6	17.6	17.6	17.7	17.7	17.6
		水溶性有機溶剤(2)	4.1	4.1	4.1	4.4	4.4	4.4
		非イオン性界面活性剤(1)	16.5	16.5	16.5	16.6	16.6	16.5
		非イオン性界面活性剤(2)	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
		アニオン性界面活性剤	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
		炭酸ナトリウム	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
		イオン交換水	48.2	48.2	48.2	48.5	48.5	48.5
	粘度 (mPa・s)		397	231	480	—	—	—
	pH		10.6	10.6	10.5	—	—	—
	電導率 (S/m)		1.75	1.64	1.75	—	—	—
	体積分離率		○	○	○	×	×	×

【0135】

表 1 中の成分は以下のものである。

\* ポリアクリル酸（１）：和光純薬工業（株）製、試薬１級、平均分子量 25000

\* ポリエチレングリコール（１）：和光純薬工業（株）製、試薬１級、平均分子量 20000

\* 非イオン性界面活性剤（１）：エマルゲン 108（花王（株）製）

\* 非イオン性界面活性剤（２）：エマルゲン LS-106（花王（株）製）

\* 水溶性有機溶剤（１）：ジエチレングリコールモノ n-ブチルエーテル

\* 水溶性有機溶剤（２）：プロピレングリコール

\* アニオン性界面活性剤：LUNAC L-55（花王（株）製）

\* 合成ポリマー溶液（１）：合成例 1 で合成したポリマー溶液

\* 合成ポリマー溶液（２）：合成例 2 で合成したポリマー溶液

#### 【0136】

[光学的等方性]

表 1 中、実施例 1～3 の乳化組成物は、界面活性剤相が小滴として水溶液相中に存在している安定な乳化状態であり、何れも界面活性剤相が光学的等方性であることを、偏光顕微鏡観察により確認した（25℃）。偏光顕微鏡観察は、スライドガラスに液滴を 1 滴垂らし、カバーガラスでカバーし、株式会社ニコン製偏光顕微鏡 MICROPHOT-SA を用いて行った。

#### 【0137】

実施例 4、5

表 2 に記載の配合成分により、実施例 1 の方法に準じて乳化組成物を得た。なお、表 2 中の成分は、表 1 と同じであり、合成ポリマー分散液（3）は、合成例 3 で合成した合成ポリマー分散液（3）である。

#### 【0138】

【表 2】

			実施例	
			4	5
配合成分 (質量比)	第一工程 配合成分	合成ポリマー溶液(1)		1.8
		合成ポリマー分散液(3)	2.2	
		水溶性有機溶剤(2)	4.2	3.6
		炭酸カリウム	15.6	15.6
		イオン交換水	30.0	30.7
		非イオン性界面活性剤(1)	18.8	18.7
		非イオン性界面活性剤(2)	7.3	7.3
		アニオン性界面活性剤	1	1

## 【0139】

実施例 5 の第一工程で得られた懸濁液を、特殊機化工業（株）製ホモミキサーを用いて乳化（3000rpm、10分間）した。得られた乳化液の光学顕微鏡写真から、界面活性剤相が乳化していることが示された。その様子を図 1 に示す。図 1 中、円形に見えるのが界面活性剤相であり、該界面活性剤相をとりまいて水溶液相が連続して存在することが確認できる。

## 【0140】

<参考例：ポリマー鎖の親和性の試験>

前記実施例及び比較例で用いたポリマーについて、ポリマー鎖の水溶性相と界面活性剤相に対する親和性を確認した。すなわち、実施例及び比較例の組成物から、当該ポリマーを除いた組成で組成物を調製した。該組成物は、電解質塩を含有する水溶液相（下層）と非イオン性界面活性剤相を含有する界面活性剤相（上層）に分離した。

## 【0141】

実施例及び比較例のポリマーについて、ポリマー鎖と本質的に同じ構成の下記の重量平均分子量のポリマー又はポリマー鎖を有するモノマーを、5質量%の濃

度で対象となる相中に混合し、60℃で30分間攪拌後、室温（25℃）に戻し、静置1時間後の親和性を確認した。表3中、○は溶解、×は不溶を意味する。

【0142】

【表3】

ポリマー又はモノマー	相	
	水溶液相	界面活性剤相
ポリアクリル酸	○	×
ポリメタクリル酸溶液	○	×
ポリエチレングリコール(EO付加モル数90) モノメタクリル酸エステル	×	○
ラウリルメタクリレート	×	○

【0143】

- \* ポリアクリル酸：表1と同じもの
- \* ポリメタクリル酸溶液：合成例4で得られたポリメタクリル酸水溶液
- \* ポリエチレングリコール（EO付加モル数90）モノメタクリル酸エステル  
：新中村化学（株）製NK-エステルM-900G
- \* ラウリルメタクリレート：花王（株）製エキセパールL-MA

【0144】

【発明の効果】

本発明の乳化組成物は、電解質塩を含む水溶液相と非イオン性界面活性剤を含有する界面活性剤相に親和性を示すポリマー鎖を有する乳化剤ポリマーによって、該ポリマー非存在下では2相以上の互いに相溶しない相に分離する水、非イオン性界面活性剤、電解質塩を含有する組成物が、安定に乳化される。

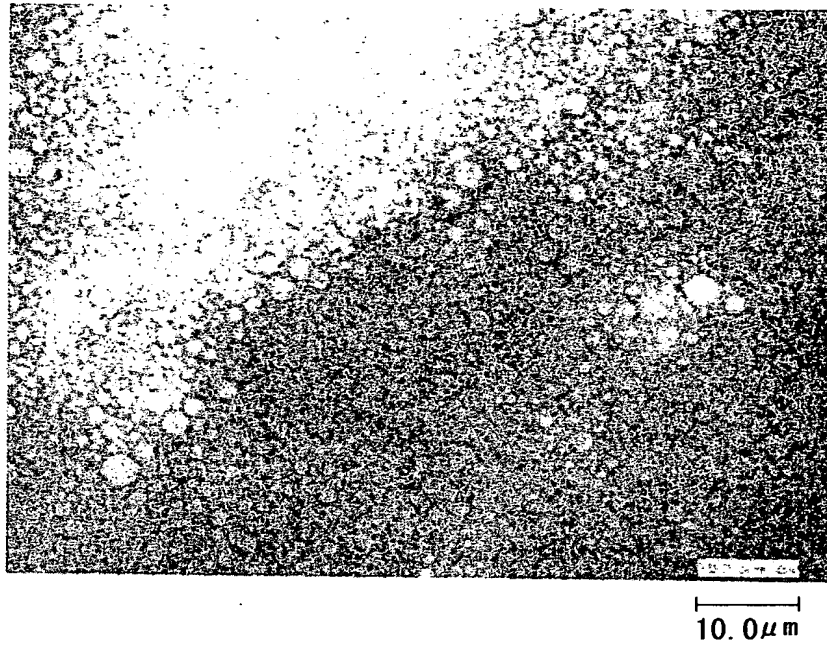
【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例5で得られた乳化液の光学顕微鏡写真である。

【書類名】 図面

【図 1】



BEST AVAILABLE COPY

出証特 2003-3074367

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水、非イオン性界面活性剤及び電解質塩を含有し、乳化安定性に優れた乳化組成物を提供する。

【解決手段】 非イオン性界面活性剤を含有する光学的等方性の界面活性剤相（以下、界面活性剤相という）と、該界面活性剤相と非相溶性となる量の電解質塩を含有する水溶液相（以下、水溶液相という）とが、前記水溶液相に親和性を有するセグメント（イ）と前記界面活性剤相に親和性を有するセグメント（ロ）を有するポリマーにより、安定化された乳化組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 5 5 7 1 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 0 9 1 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1 0 号

氏 名

花王株式会社